

HYDROGENATION CATALYST

Publication number: JP2005262063 (A)

Publication date: 2005-09-29

Inventor(s): YOSHIMURA YUJI; TOBA MAKOTO; MATSUBAYASHI NOBUYUKI; MATSUI TAKASHI; FURUKAWA TAIJI; KAMEOKA TAKASHI

Applicant(s): NAT INST OF ADV IND & TECHNOL; CATALYSTS & CHEM IND CO

Classification:

- **international:** **B01J27/19; C10G45/08; B01J27/14; C10G45/02;** (IPC1-7): B01J27/19; C10G45/08

- **European:**

Application number: JP20040077296 20040317

Priority number(s): JP20040077296 20040317

Abstract of **JP 2005262063 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogenation desulfurization catalyst for hydrocarbons having a high degree of crystallization and a high extent of dispersion of MoS₂/SB₂ in a group VIII metal-molybdenum-phosphorus-sulfur structure and showing an excellent desulfurization activity. ; SOLUTION: The subject catalyst for hydrogenation treatment of hydrocarbons comprises a metal of the group VIII in the periodic table, molybdenum (Mo), phosphorus and sulfur, and the structure of MoS₂/SB₂ in the catalyst has a coordination number [N (Mo)] of molybdenum of 3.5 or more and a coordination number [N (S)] of sulfur of 5.8 or more, measured by the Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analysis and an average face length of the 002 face of MoS₂/SB₂ of 5 nm or less, and an average number of laminated layers of MoS₂/SB₂ of 3 or less, obtained by a transmission electron microscope (TEM). ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-262063

(P2005-262063A)

(43) 公開日 平成17年9月29日 (2005.9.29)

(51) Int. Cl. ⁷

B 0 1 J 27/19

C 1 0 G 45/08

F 1

B 0 1 J 27/19

C 1 0 G 45/08

Z A B M

Z

テーマコード (参考)

4 G 0 6 9

4 G 1 6 9

4 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-77296 (P2004-77296)
(22) 出願日 平成16年3月17日 (2004.3.17)

(71) 出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(74) 代理人 100094466
弁理士 友松 英爾
(74) 代理人 100116481
弁理士 岡本 利郎
(71) 出願人 000190024
触媒化成工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(74) 代理人 100094466
弁理士 友松 英爾
(72) 発明者 霞村 雄二
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所 つくばセンター内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化処理触媒

(57) 【要約】

【課題】 第8族金属-モリブデン-リン-硫黄構造における MoS_2 結晶化度が高く、かつ MoS_2 が高分散化しており、すぐれた脱硫活性を示す炭化水素の水素化脱硫触媒の提供。

【解決手段】 周期律表第8族金属、モリブデン (Mo)、リンおよび硫黄を含有する水素化処理触媒であって、触媒中の MoS_2 の構造が広域X線吸収端微細構造解析法 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) により測定した結果、モリブデンの配位数 $[N(\text{Mo})]$ が3.5以上、硫黄の配位数 $[N(\text{S})]$ が5.8以上で、かつ、透過電子顕微鏡写真 (TEM) から得られる MoS_2 の002面の平均面長が5nm以下、 MoS_2 の平均積層数が3層以下であることを特徴とする炭化水素の水素化処理触媒。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

周期律表第8属金属、モリブデン (Mo)、リンおよび硫黄を含有する水素化処理触媒であって、触媒中の MoS_2 の構造が広域X線吸収端微細構造解析法 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) により測定した結果、モリブデンの配位数 $[N(\text{Mo})]$ が3.5以上、硫黄の配位数 $[N(\text{S})]$ が5.8以上で、かつ、透過電子顕微鏡写真 (TEM) から得られる MoS_2 の002面の平均面長が5 nm以下、 MoS_2 の平均積層数が3層以下であることを特徴とする炭化水素の水素化処理触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モリブデン (Mo) を含有する水素化処理触媒に関し、更に詳しくは、炭化水素、特に軽油中の硫黄分を低減させる水素化処理に使用して高い脱硫活性を有する水素化処理触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ディーゼルエンジンは、良燃費、耐久性や信頼性、低 CO_2 排出の理由から商用車に多く用いられてきた。しかし、ディーゼル排ガスの都市部や道路沿岸域の大気汚染に及ぼす影響は益々深刻になっている。排ガス中の粒子状物質〔パティキュレート物質 (PM)〕等の汚染物質を低減する方策としてエンジンの改良や排ガスの後処理技術が鋭意検討されているが、ディーゼル排ガスのPM低減にはディーゼル排ガス微粒子除去装置〔ディーゼルパティキュレートフィルター (DPF)〕の装着が有効とされている。しかし、DPFに用いられている貴金属触媒の硫黄被毒を抑制するためには、軽油中の硫黄量の大幅な低減が必要とされている。このため、軽油中の硫黄分の低減を可能にする高性能触媒の開発は重要な課題となってきた。

【0003】

ところで、水素化処理を行う炭化水素が軽油である場合、硫黄分を500 ppmレベルとする従来の深度脱硫であれば、現在の脱硫技術での達成は比較的容易であるが、500 ppm以下の超深度脱硫レベルでは、4, 6-ジメチルジベンゾチオフェンをはじめとする従来の水素化脱硫触媒では脱硫が困難な化合物 (以下、「難脱硫化合物」ともいう) の効率的な脱硫が求められる。しかし、これらの難脱硫化合物の脱硫はアルキル置換基による立体障害が大きく、従来の脱硫触媒では対応が困難であることから、特にこれらの難脱硫化合物の脱硫に優れた性能を有する触媒が求められている。

【0004】

このような問題点を解消するための炭化水素の水素化処理触媒については、従来アルミナ、シリカ、ゼオライトなどの多孔性無機酸化物担体に、モリブデンの化合物、コバルト、ニッケルといった周期律表第8族金属の化合物、及び／又はリン化合物からなる含浸溶液を調製し、これを酸化物形態で担持した後、予備硫化処理して活性化した硫化物触媒が多く用いられており、多数の文献が存在する。1例として特許文献1を示す。

しかし、前記金属化合物を溶解した含浸溶液またはアンモニア等でpHを調整した金属化合物を含有する含浸溶液では、溶解したモリブデンなどの金属は金属イオン集合体 (クラスター) の大きさが大きいので、該含浸溶液から調製された水素化処理触媒では、モリブデンなどの金属の分散状態が悪くなり、高い脱硫活性が得られないと云う問題があった。

【0005】

また、担体に触媒成分を含浸担持、乾燥および硫化して得られた従来型の硫化物触媒ではモリブデンやタングステンの硫化物層のエッジ部位で反応が起こるため、担体上の硫化物層の積層度が増す程、しかもモリブデンやタングステンの硫化物層のシートサイズが小さく高分散する程、難脱硫性硫黄化合物のアルキル置換基による立体障害をうけにくくな

り、活性が高くなるとされているが、脱硫性能の更なる向上が求められている。

【0006】

さらに、従来の触媒構造における第8族金属-第6族金属-S構造（例えばNi-Mo-S構造）の量を増やすために、第6族金属硫化物を高分散化すると、第6族金属硫化物の結晶化度が低下し、この結晶化度を上げようとする高温硫化などの条件が必要となり、第6族金属硫化物が凝集し、分散度が低下するという問題があった。

【0007】

【特許文献1】特開2000-135441号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、周期律表第8族金属-モリブデン-リン-硫黄構造における MoS_2 結晶化度が高く、かつ MoS_2 が高分散化しており、すぐれた脱硫活性を示す炭化水素の水素化脱硫触媒を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、モリブデン化合物、周期律表第8族金属の少なくとも一種の金属化合物、リン化合物及び糖誘導体を含む炭化水素用水素化脱硫触媒用含浸溶液を担体に含浸させた後、乾燥することにより得られる触媒を硫化水素などで硫化処理（予備硫化処理）して活性化した炭化水素用水素化脱硫触媒（乾燥物触媒）が、同じ組成の水素化脱硫触媒用含浸溶液を担体に含浸させた後、乾燥し、更に加熱焼成し、ついで予備硫化処理して得られた炭化水素用水素化脱硫触媒（焼成物触媒）に較べて、高硫化度で高結晶度を示し、高い脱硫活性を示すことを見出し、その触媒構造について解析を進めた結果、モリブデンの配位数、硫黄の配位数、 MoS_2 の002面の平均面長および MoS_2 の平均積層数が脱硫活性に大きく影響していることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明の第1は、周期律表第8族金属、モリブデン（Mo）、リンおよび硫黄を含む水素化処理触媒であって、触媒中の MoS_2 の構造が広域X線吸収端微細構造解析（EXAFS）法により測定した結果、モリブデンの配位数 $[\text{N}(\text{Mo})]$ が3.5以上、好ましくは3.7以上、硫黄の配位数 $[\text{N}(\text{S})]$ が5.8以上、好ましくは5.9以上で、かつ、透過電子顕微鏡写真（TEM）から得られる MoS_2 の002面の平均面長が5nm以下、好ましくは4nm以下、 MoS_2 の平均積層数が3層以下、好ましくは2層以下であることを特徴とする炭化水素の水素化処理触媒に関する。

【0011】

Moの配位数 $[\text{N}(\text{Mo})]$ が3.5未満では MoS_2 の結晶化度が低く、脱硫活性点の質が低下するため、低脱硫活性となる。Sの配位数 $[\text{N}(\text{S})]$ が5.8未満では、脱硫活性サイトが十分に形成できず、低脱硫活性となる。 MoS_2 の002面の平均面長が5nmより大きいと、活性金属の分散性が悪くなるため、脱硫活性が低くなる。 MoS_2 の平均積層数が2～3層より大きいと、 MoS_2 結晶の安定性が低く、触媒の寿命が短くなる。

従来技術（焼成物触媒）では MoO_3 担持量が～24%程度の高担持量で MoS_2 の平均面長が<5nm程度のものは得られていない。

【0012】

モリブデンを担持溶液に導入する化合物の形態としては、たとえば酸化モリブデンなどの金属酸化物の他に、ハロゲン化物、硫酸塩、有機酸塩などの金属塩を使用することができるが、不要成分の触媒中への残留や後の焼成処理工程での排出ガスを考慮すると金属酸化物または有機酸塩を用いるのが特に好ましい。

モリブデンの合計含有量は、触媒重量に対し、酸化物として5～35重量%、特には10～30重量%が好ましい。5重量%以下ではモリブデン硫化物層の積層化がほとんど行なわれないため十分な脱硫活性が得られず、また35重量%を越えると担体表面における

金属の分散性が飽和して活性な硫化物層のエッジ部分の露出量がむしろ減少するため、これ以上の触媒活性向上が得られない。

【0013】

周期律表第8族金属としては、鉄、コバルト、ニッケルなどが1種又は複数種で用いられる。担持溶液に導入する化合物の形態としては、たとえば硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、有機酸塩などの金属塩を使用することができるが、不要成分の触媒中への残留や後の焼成処理工程での排出ガスを考慮すると金属酸化物、水酸化物又は有機酸塩を用いるが特に好ましい。

周期律表第8族金属の合計含有量は、触媒重量に対し、酸化物として0.5～1.2重量%、特には1～10重量%が好ましく、モリブデンに対する含有量が金属モル比で25～75モル%であることが特に好ましい。

【0014】

リン化合物としては、リン酸二水素アンモニウム（結合手数＝1）、リン酸水素二アンモニウム（結合手数＝2）、トリメタリン酸（結合手数＝3）、ピロリン酸（結合手数＝4）、トリポリリン酸（結合手数＝5）を用いることができるが、後述の有機酸との安定な錯体形成の面からリン酸二水素アンモニウムの利用が特に好ましい。リンの量は触媒重量に対し、金属基準で0.5～10重量%、特には1～5重量%が特に好ましく、モリブデンに対する含有量が金属モル比で30～200モル%であることが特に好ましい。

【0015】

本発明においては、これらの金属成分を均一に安定に溶解させるために金属成分に容易に配位して安定な複合錯体を形成する、多座配位子である糖誘導体を用いる。

本発明でいう、糖誘導体とは、糖類を酸化、還元、エステル化などの官能基化した化合物をさし、化合物中に配位子として作用するカルボキシル基を1個以上、かつアルコール基（アルコール性水酸基）を3個以上含有するものを意味する。

このような糖誘導体としては、たとえばグルコン酸やマンノン酸などのアルドン酸類（カルボキシル基が1個、アルコール基が5個）や糖酸、マンノ糖酸、粘液酸などの糖酸類（カルボキシル基が2個、アルコール基が4個）及びグルクウロン酸、ガラクトウロン酸などのウロン酸類（カルボキシル基が1個、アルコール基が4個）など分子内に多価アルコールとカルボキシル基をともに有する構造のものなどを挙げることができる。

糖誘導体は単独でも2種以上併用してもよい。このような特定の多座配位子を用いることにより安定かつ高い均一性を有する担持溶液を得ることができる。

本発明に用いる担持溶液中の糖誘導体の濃度は、使用する金属化合物の種類やそれらの使用量により異なるので一概に規定できないが、糖誘導体の量が周期律表第8族金属量に対しモル比で30～200モル%、特には50～150モル%が好ましい。

【0016】

本発明の水素化処理触媒は、前述した本発明の水素化処理触媒用含浸溶液を多孔性無機酸化物担体に担持して調製する。担体の大きさ、形状、表面積、細孔分布、および活性金属成分の担持量などは、いずれも通常の水素化処理触媒のそれと同様である。

多孔性無機酸化物担体としては通常の水素化処理触媒に使用される担体が使用可能で、具体的にはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ-シリカ、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-リン、シリカ-チタニア、アルミナ-シリカ-チタニア、アルミナ-シリカ-ボリア、アルミナ-リン-ボリア、アルミナ-チタニア-ボリア、アルミナ-シリカ-リン、アルミナ-チタニア-リン-ボリア、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、L型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、チャバサイト、エリオナイト、モルデナイト、ZSMゼオライト、MFI型ゼオライトなどが例示される。特に、アルミナ、アルミナ-シリカ、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-シリカ-ボリア、アルミナ-リン-ボリアなどのアルミナ含有担体は、担体の比表面積や細孔容積が大きいので好ましい。

また、該含浸溶液の多孔性無機酸化物担体への担持方法としては、通常の水素化処理触媒の製造方法が採用でき、例えば、前述の多孔性無機酸化物担体に該含浸溶液を公知の含

浸方法で担持する方法や多孔性無機酸化物前駆物質と該含浸溶液を混練した後、成型、乾燥、焼成する方法などが挙げられる。

【0017】

担体の比表面積、細孔容積、及び平均細孔半径は特に制限されないが、比表面積は $10 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが用いられる。 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものは他金属成分の分散性に乏しく、好適な脱硫性能が得られない。また、 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えるものは、孔径の微小化を伴い反応物の拡散性が劣るために好ましくない。細孔容積は 0.2 cc/g 以上が好ましく、特に $0.3 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ のものが好ましい。細孔半径は処理の対象とする油種により好ましいものを選択することができる。例えば軽油留分の水素化脱硫処理では、平均細孔直径が $60 \sim 120 \text{ \AA}$ にあるものが好ましい。

【0018】

本発明に係る水素化脱硫触媒は、上記担持溶液を前記担体に含浸することによって所定の金属成分を導入した後、乾燥し、さらに予備硫化処理することによって製造することができる。

この場合、担持溶液と担体を含浸する操作は、担持溶液と担体を接触させる方法であれば操作の方式及び条件を問わない。例えば、公知の含浸方法、たとえば含浸法、湿式吸着法、湿式混練法、スプレー法、塗布法、浸漬法など、あるいはこれらの組合せ法などが利用できる。

【0019】

乾燥方法も特に限定されるものではないが、前記担体に担持溶液を含浸して得られた物（以下、含浸品ということがある）にマイクロ波を照射して水分を蒸発させて乾燥することが好ましい。

マイクロ波としては、通常、周波数にして $1 \text{ GHz} \sim 1000 \text{ GHz}$ の範囲であるが、好ましくは $1 \text{ GHz} \sim 10 \text{ GHz}$ である。特に、 2.45 GHz の周波数は、家庭で利用されている電子レンジのマイクロ波と同じで水分子が共振して加熱されるので特に好適である。

【0020】

また、マイクロ波の照射は、含浸品の水分量が照射前の水分量よりも $20 \text{ wt}\%$ 以上、好ましくは $40 \text{ wt}\%$ 以上、更に好ましくは $50 \sim 100 \text{ wt}\%$ 減少するようにマイクロ波の強さおよび照射時間を調節するのが望ましい。

従来の乾燥方法は、前記の含浸品に熱を加えて乾燥するため、含浸品の表面が最初に過熱され内部よりも表面部の方が最初は温度が高くなる。そのため、含浸品の内分から外表面への水の移動が起こり、水の移動に伴って水素活性成分が外表面に移動するため、水素化活性成分の分散状態が不均一になり、必ずしも十分な触媒性能が発揮されない場合も多い。

これに対して、前記の含浸品にマイクロ波を照射すると含浸品に含まれる水分子がマイクロ波により高速回転し、摩擦熱が生じ含浸品全体の温度が上昇するため、内部と表面部で温度差を生じない。このため、含浸品の内部から外表面への水の移動が少なく、水素化活性成分が均一に分散した状態で担持される。

【0021】

本発明の水素化処理触媒用含浸溶液は、水素化処理触媒の活性金属成分であるモリブデン（Mo）を含有する水溶液である。一般に水素化処理触媒の活性金属成分は、周期律表第6A族金属および周期律表第8族金属が用いられているが、特にモリブデン化合物を使用した水素化処理触媒は脱硫活性が高いので多く用いられている。該水素化処理触媒用含浸溶液は、モリブデンの他にタングステン、コバルト、ニッケルあるいはリン化合物などの水素化処理触媒に通常使用される活性金属成分を含有することができ、また、各金属成分量も通常の水素化処理触媒の活性金属成分組成範囲で含有することができる。本発明の水素化処理触媒用含浸溶液は、とくにモリブデン（Mo）とコバルト（Co）および／またはニッケル（Ni）を含有することが好ましい。

【0022】

前述の水素化処理触媒用含浸溶液は、例えば三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモンなど通常水素化処理触媒用含浸溶液の調製に使用されるモリブデン化合物を、グルコン酸を錯化剤（キレート剤）として用いて溶解して調製される。金属成分としてモリブデンに加えてコバルトやニッケルを併用する場合には、前記モリブデン化合物に加えて、硝酸コバルト、硫酸コバルトなどのコバルト化合物や、塩基性炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルなどのニッケル化合物を使用することができる。さらに好ましい具体例としては水に所定量の三酸化モリブデン、塩基性炭酸ニッケルを加えて加温攪拌した後、グルコン酸水溶液を加えさらに加温攪拌して調製する手段を挙げることができる。なお、該含浸溶液の調製方法は前記方法に限定されるものではない。

【0023】

本発明の水素化処理触媒の使用は、通常の水素化処理条件が採用され、また、水素化処理の対象油は、特に制限されるものではなく、原油、常圧残渣油、減圧残渣油などの重質油、直留軽油、減圧蒸留軽油などの留出油などの水素化処理に使用可能である。特に、該水素化処理触媒は、直留軽油、脱硫処理後軽油、水素化処理軽油、接触分解軽油、熱分解軽油・減圧蒸留軽油などの、沸点範囲が150～450℃、含有硫黄分が2重量%以下の軽油留分の超深度脱硫に使用して好適である。

【発明の効果】

【0024】

実施例と比較例の対比から明らかなように、

Moの配位数 $[N(Mo)]$ が3.5以上、

Sの配位数 $[N(S)]$ が5.8以上、

MoS₂の002面の平均面長が5nm以下、

MoS₂の平均積層数の3層以下

である本発明触媒は、この要件を満たしていない下記触媒、すなわち

Moの配位数 $[N(Mo)]$ が3.5未満、

Sの配位数 $[N(S)]$ が5.8未満、

MoS₂の002面の平均面長が5nmを上廻り、

MoS₂の平均積層数が4層以上

のものに較べて、高分散状態で担体上に担持されており、MoS₂の結晶化度および硫化度が高く、結晶層数、結晶サイズが小さいため、水素化脱硫性能が優れており、重質油の高度脱硫精製および軽油留分などの超脱硫レベルの水素化脱硫触媒として極めて好適である。

【実施例】

【0025】

以下に実施例および比較例を示して本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0026】

実施例1（触媒の調製）

（1）担体の調製

触媒の調製にあたり担体として、多孔性無機酸化物であるγ-アルミナ（形状：1/16inchシリンダー）を用いた。該担体の表面積は195m²/g及び細孔容積は0.80cm³/gである。

（2）含浸液の調製

2000mlビーカーに水1500ml、三酸化モリブデン35.0gを加え、95℃で10時間攪拌した。次いで塩基性炭酸ニッケル16.5g加え、95℃で5時間攪拌した。この混合物を75℃まで冷却し、50%グルコン酸溶液57.1g〔グルコン酸/ニッケル=1.2/1（mol/mol）〕を加えて同温で5時間攪拌した。得られた溶液を88mlまで濃縮し、続いてリン酸二水素アンモニウム7.05gを加えて溶解させ、Ni-Mo-P-グルコン酸水溶液を調製した。

(3) 触媒の調製

(1)の γ -アルミナに、(2)で調製したNi-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液88mlを γ -アルミナ100gに含浸させた。次いで、この含浸品を2.45GHzの周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Aを調製した。

【0027】

比較例1 (触媒の調製)

触媒を焼成したほかは実施例1と同じ操作により触媒を調製した。すなわち、2000mlビーカーに水1500ml、三酸化モリブデン35.0gを加え、95℃で10時間攪拌した。次いで塩基性炭酸ニッケル16.5g加え、95℃で5時間攪拌した。この混合物を75℃まで冷却し、50%グルコン酸溶液57.1g(グルコン酸/ニッケル=1.2/1(mol/mol))を加えて同温で5時間攪拌した。得られた溶液を88mlまで濃縮し、続いてリン酸二水素アンモニウム7.05gを加えて溶解させNi-Mo-P-グルコン酸水溶液を調製した。このNi-Mo-P-グルコン酸水溶液を γ -アルミナ100gに含浸させた。次いで、この含浸品を2.45GHzの周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、550℃の電気炉で1時間焼成させ、触媒Bを調製した。

【0028】

(触媒の解析その1：請求項の物性限定も以下の解析手段によるものである)

実施例1及び比較例1で調製した触媒A、Bを用いてアルミナ担体上に担持されたモリブデン硫化物の局所構造を広域X線吸収端微細構造法(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)を用い解析した。EXAFSの測定には、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設のシリコン(311)チャンネルカット結晶分光装置を備えた硬X線ビームライン(BL10B)において、50%アルゴン-50%窒素ガスおよびアルゴンガス電離箱をそれぞれ入射X線強度、透過X線強度検出器として用いた透過型X線吸収分光測定装置を用いた。測定は、モリブデンK吸収端(20keV)について、吸収端前300eV、吸収端後1500eVの範囲で600測定点を積算時間2-6秒/測定点で行った。

各触媒試料は、100-200メッシュに粉碎後、ガラス製反応管に充填し、5%硫化水素/95%水素混合ガス流通条件下、室温から360℃まで1℃/minの昇温速度で加熱硫化し、360℃到達後、その温度で更に3時間硫化した。その後、5%硫化水素/95%水素混合ガス流通条件下で150℃まで降温した後、100%水素ガスに切り替えて更に降温し、50℃で100%窒素ガスに切り替え室温まで冷却した。この窒素封入ガラス製反応管をアルゴン置換グローブボックス中に移し、硫化された粉末状触媒試料を直径10mmの鋭利成型器を用いてプレス成型し、700mmx1000mmのポリエチレンバッグ内にアルゴンと共に封入し、EXAFS測定試料とした。この一連の触媒硫化処理とディスク成型操作を伴うEXAFS試料作成は、EXAFS測定の前日に行った。

解析は、自然キュービックスライン平滑化法によりバックグラウンド吸収を差し引き、EXAFS振動成分を規格化した後、フーリエ変換により吸収元素(モリブデン)のまわりの動径分布関数を得ることにより行った。標準試料としてMoS₂単結晶を用い、Mo-S(0.242nm)(三角柱型配位)及びMo-Mo(0.316nm)(平面内六方配位)のピーク強度をそれぞれモリブデンに直接結合した硫黄原子数あるいはモリブデンのまわりの最近接のモリブデン原子数に対応するものとして、各触媒のアルミナ担体上のモリブデンのEXAFS動径分布関数からモリブデンの周りの硫黄の平均配位原子数[N(S)]及びモリブデンの平均配位原子数[N(Mo)]を求めた。MoS₂単結晶では、N(Mo)=6、N(S)=6であるから、N(Mo)およびN(S)が6に近いほどMoS₂結晶化度が高く、N(S)が高いほど硫化度が高いことを示す。表1に示すように、本発明の実施例である触媒Aは、比較例の触媒Bに比べモリブデンの平均配位原子数[N(Mo)]が大きく、また硫黄の平均配位原子数[N(S)]も大きいことから、MoS₂結晶の結晶化度及び硫化度が高いことがわかる。

【0029】

【表1】

触媒種	乾燥条件	焼成条件	N(Mo)	N(S)
実施例1 (触媒A)	2.45GHz のマイク	なし	3.7	5.9
比較例1 (触媒B)	口波を 10min 照射	550℃-1 時間	3.4	5.3

【0030】

(触媒の解析その2：請求項の物性限定も以下の解析手段によるものである)

実施例1 及び比較例1 で調製した触媒A、Bを用いてアルミナ担体上に担持されたモリブデン硫化物の結晶形態を透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) を用い観察した。各触媒を5%硫化水素/95%水素気流中、360℃で3時間予備硫化を行った。この硫化物触媒を粗粉碎した後、樹脂で固めマイクロトームで50Åの厚さにカットして薄膜試料とした。この薄膜試料をマイクログリッドに乗せ、TEMで MoS_2 結晶を数視野撮影し、200万倍のTEM像(写真)を得た。この写真から MoS_2 結晶物の002面の面長と積層数を求め、平均面長と積層数を算出した。

【0031】

【表2】

触媒種	乾燥条件	焼成条件	MoS_2 の平均面長 (nm)	MoS_2 の積層数
実施例1 (触媒A)	2.45GHz のマイク	なし	4.8	<2~3 層
比較例1 (触媒B)	口波を 10min 照射	550℃-1 時間	9.8	<5~6 層

【0032】

(触媒の評価)

実施例1 及び比較例1 で調製した触媒A、Bを用いて表3に示す直留軽油の水素化脱硫活性を評価した。触媒30mlを反応管に充填した後、5%硫化水素/95%水素気流中、360℃で3時間予備硫化を行い反応に用いた。水素化脱硫活性評価のための反応は、反応温度：330℃ 340℃ 350℃, 反応圧：5.0MPa, LHSV：1.0 h^{-1} , 水素初圧：250N1/1の条件で行った。脱硫活性は硫黄の元素分析による濃度測定により分析定量した。

初期アーレニウス結果を図1に示す。図1に示すように、本発明の実施例である触媒Aは、触媒Bに比較して高い脱硫性能を示しており、高活性であることがわかる。

【0033】

【表3】

性 状	直留軽油
密度(g/cm^3 at 15℃)	0.8556
沸点(℃)	
IBP	241
10%	283
50%	315
90%	356
硫黄量(%)	1.54
窒素量(ppm)	130

【0034】

以上の測定条件により求めた実施例1 と比較例1 の触媒にかかる性状は、下記表に示す

とおりである。

【表4】

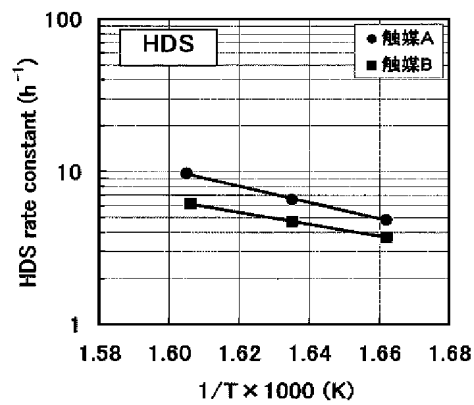
触 媒	硫化度 N(S)	結晶化度 N(Mo)	MoS ₂ の 平均面長	MoS ₂ の 積層数
触媒A (乾燥物)	5.8	3.7	4.8nm	<2~3 層
触媒B (焼成物)	5.3	3.4	9.8nm	<5~6 層

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の実施例1の触媒Aと比較例1の触媒Bにかかる初期アーレニウス結果を示すグラフである。

【図1】



- (72)発明者 鳥羽 誠
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 松林 信行
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 松井 高史
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 古川 泰治
福岡県北九州市若松区北湊町1-3-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
- (72)発明者 亀岡 隆
福岡県北九州市若松区北湊町1-3-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
- F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01B BB09A BB09B BC59A BC59B BC65A BC68A BC68B
BC69A BD07A BD07B CC02 DA06 EC27 FA02 FB14 FB51 FB77
4G169 AA03 AA08 BA01B BB09A BB09B BC59A BC59B BC65A BC68A BC68B
BC69A BD07A BD07B CC02 DA06 EC27 FA02 FB14 FB51 FB77
4H029 CA00 DA00